

Octrooiraad



[10] A Terinzagelegging [11] 7701328

Nederland

[19] NL

[54] Werkwijze voor de zuivering van organische stoffen bevattend water door extractie van de organische stoffen met behulp van een vastgelegd oplosmiddel.

[51] Int.Cl.: B01D15/00, C02C5/02.

[71] Aanvrager: Institut Francais du Pétrole te Rueil Malmaison, Frankrijk.

[74] Gem.: Ir. H. Mathol c.s.  
Octrooi- en Merkenbureau van Exter  
Willem Witsenplein 3 & 4  
's-Gravenhage.

[21] Aanvraag Nr. 7701328.

[22] Ingediend 8 februari 1977.

[32] Voorrang vanaf 11 februari 1976.

[33] Land van voorrang: Frankrijk (FR).

[31] Nummer van de voorrangsaanvraag: 7604679.

[23] --

[61] --

[62] --

[43] Ter inzage gelegd 15 augustus 1977.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

775022/vdV/Ar/We.

Aanvraagster : Institut Français du Pétrole, te Rueil-Malmaison,  
Frankrijk.

Titel : Werkwijze voor de zuivering van organische stoffen  
bevattend water door extractie van de organische  
stoffen met behulp van een vastgelegd oplosmiddel.

Door Aanvraagster worden als uitvinders genoemd :

Claude Houx-Guerraz,  
Daniel Defives, en  
Jean Durandet.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de verwijdering van koolwaterstoffen of andere organische verbindingen, die in geringe hoeveelheden in opgeloste of geëmulsioneerde vorm aanwezig zijn in water.

5 De werkwijze volgens de uitvinding kan in het bijzonder toegepast worden voor water, dat afkomstig is van wasbewerkingen van koolwaterstofprodukten en afvalwater van industrieën, dat verontreinigd is door koolwaterstoffen of andere organische verontreinigingen en volgens de tegenwoordige voorschriften inzake de bestrijding van milieu-verontreiniging niet direct in de natuur geloosd mag worden of zonder te zijn gezuiverd opnieuw gebruikt kan worden.

10 Dergelijk water bevat organische verbindingen in geringe hoeveelheden, dikwijls in de vorm van sporen. Bijvoorbeeld zijn in het geval van koolwaterstoffen de waterige oplossingen zeer verduld. De oplosbaarheid van koolwaterstoffen, zoals bijvoorbeeld ethylbenzeen en styreen bedragen namelijk respectievelijk ongeveer 0,015 gew.% en 0,033 gew.% bij kamertemperatuur. De hoeveelheden geëmulsioneerde koolwaterstoffen zijn iets groter, doch bedragen zelden meer dan 5 vol.%.

15 Tevens wordt men dikwijls geconfronteerd met water, dat verontreinigd is, door geringe hoeveelheden giftige of onwel-riekende organische verbindingen (fenolen, chloorfenolen), die verwijderd moeten worden.

20 De gebruikelijke extractie-methoden (bijvoorbeeld destillatie, vloeistof-vloeistof-extfactie, strippen), kunnen niet op economische wijze toegepast worden in het geval van zeer sterk verdunde oplossingen, aangezien dergelijke methoden kostbare en nutteloze investeringen en een te groot energieverbruik vereisen en bovendien niet altijd in staat zijn het gestelde probleem op te lossen.

De werkwijze volgens de uitvinding heeft deze bezwaren ruimschoots op.

Een eerste voordeel van de werkwijze der uitvinding is, dat slechts een geringe hoeveelheid oplosmiddel wordt gebruikt, door toepassing van een extractie-methode met een doelmatigheid, die niet bereikt kan worden volgens de gebruikelijke vloeistof-vloeistof-extractiemethoden. Een ander voordeel is, dat het milieu niet geroerd behoeft te worden, hetgeen gewoonlijk noodzakelijk is ter verkrijging van een doelmatig kontakt. Aldus wordt het gevaar voor de vorming van stabiele emulsies tussen het water en de organische verbindingen vermeden.

Bovendien heeft men waargenomen, dat door het kontakt met de volgens de werkwijze der uitvinding toegepaste, geimpregneerde drager, reeds bestaande en stabiele emulsies van organische verbindingen in het water, die bestand zijn tegen langdurige decantatie, verbroken kunnen worden.

Een ander voordeel van de werkwijze der uitvinding is de toepassing van een gemakkelijk te regenereren extractiemiddel.

Aangenomen wordt, dat dit extractiemiddel in hoofdzaak werkt als volgt : de in het water aanwezige organische verbindingen lossen op in een geschikte organische vloeistof, oplosmiddel genaamd, die vastgelegd is in de poriën van een als drager dienende poreuze vaste stof.

Dit oplosmiddel bezit bij voorkeur de volgende eigenschappen :  
- De oplosbaarheid in de waterige vloeistof moet gering zijn, minder dan 0,1 gew.% en bij voorkeur minder dan 0,01 gew.%. Bij voorkeur is de oplosbaarheid kleiner dan die van de te extraheren verbinding, bij voorkeur tenminste driemaal zo klein.

Het oplosmiddel moet een goed oplosmiddel voor de te extraheren organische verbinding zijn, dat wil zeggen, dat de verdelingscoëfficiënt van de organische verbinding (verhouding tussen de concentratie van ~~van~~ de organische verbinding in het oplosmiddel en de concentratie van dezelfde verbinding in de waterige vloeistof bij evenwicht) tenminste gelijk moet zijn aan 10 : 1 en bij voorkeur zo groot mogelijk. Het oplosmiddel moet tevens chemisch inert zijn ten opzichte van de drager.

Bijzonder geschikte dragers zijn die-gene met een inwendige poreusheid (poreusheid van de korrels) van 0,1 of meer, bijvoorbeeld van

0,1 tot 0,8.

5 De inwendige poreusheid wordt bepaald als de verhouding van het inwendige lege volume ten opzichte van het werkelijke volume van de vaste deeltjes en wordt bijvoorbeeld gemeten volgens de kwikmethode. De inwendige poreusheid onderscheidt zich derhalve van de poreusheid van het bed, die gelijk is aan de verhouding tussen het volume van de ruimte tussen de korrels en het schijnbare volume van het bed van de korrels.

10 Door deze inwendige poreusheid kan de drager geimpregneerd worden met een vloeistof, die opgesloten blijft in de poriën.

15 Het is niet nodig dat de drager zelf een selektiviteit ten opzichte van de te extraheren verbinding bezit. Het is voldoende, wanneer de afmetingen van de poriën groot genoeg zijn om de opname van de te extraheren verbinding, het extractie-oplosmiddel en de regeneratie-vloeistof mogelijk te maken.

20 25 Men heeft bijvoorbeeld goede resultaten verkregen met puimsteen, kiezelgoer, bauxiet, aluminiumoxyde, kool of silicaten, die het mogelijk maken een aanzienlijk volume organisch produkt vast te leggen in een gering schijnbaar volume. Deze materialen kunnen toegepast worden in de vorm van een poeder, korrels, bolletjes of geëxtrudeerde deeltjes met verschillende vormen. De afmetingen van de deeltjes worden bij voorkeur gekozen tussen 0,1 mm en 5 cm.

30 35 Men geeft de voorkeur aan dragers, die goed inert zijn ten opzichte van water, het oplosmiddel en het organische produkt, in het bijzonder degene die niet merkbaar opzwollen in kontakt met deze materialen. De minerale dragers voldoen in het algemeen aan al deze voorwaarden. Voor het impregneren van de poreuze drager kiest men een oplosmiddel met de eerdergenoemde eigenschappen, dat geschikt is voor het betreffende geval.

40 Wanneer men bijvoorbeeld een aromatische koolwaterstof wil extraheren, kan men met voordeel als vastgelegde vloeistof gebruik maken van een verzadigde paraffinische of cycloparaffinische koolwaterstof of een mengsel van dergelijke koolwaterstoffen, dat vloeibaar is bij de extractie-temperatuur, in het bijzonder de koolwaterstoffen met 4 tot 16 koolstofatomen, bijvoorbeeld pentaan, hexaan, isohexaan, heptaan, iso-octaan, decaan, cyclohexaan of methylcyclopentaan.

45 De toegepaste hoeveelheid oplosmiddel hangt af van de inwendige

poreusheid van het poreuze medium en de poreusheid van het bed van dit materiaal. De hoeveelheid oplosmiddel kan bijvoorbeeld 20-75 vol.% van het schijnbare vulvolume bedragen. Bovendien heeft men waargenomen, dat wanneer het gehalte aan organisch produkt van het verkregen effluent een waarde heeft bereikt, die van tevoren is vastgesteld als maximaal toegestane waarde, men de extractiemassa kan regenereren door deze in kontakt te brengen met hetzelfde oplosmiddel als het voor de impregnering toegepaste oplosmiddel of tevens met een ander oplosmiddel, dat evenwel aan de eerdergenoemde voorwaarden moet voldoen.

10 Aldus onderwerpt men de massa aan een wasbewerking, waarbij het oplosmiddel tenminste gedeeltelijk het eerder geabsorbeerde organische produkt vervangt.

15 Andere, gebruikelijke regeneratiemethoden kunnen worden toegepast. Bijvoorbeeld kan men de vloeistoffen verdampen door de massa onder verminderde druk te brengen of te onderwerpen aan strippen. Men geeft echter de voorkeur aan opnieuw extraheren, zodat de extractiemassa onmiddellijk opnieuw gebruikt kan worden zonder verder energieverbruik.

20 Voor de uitvoering van de werkwijze der uitvinding impregneert men de deeltjes van de poreuze drager, die vooraf gedroogd en bijvoorbeeld in een kolom zijn gebracht, met een geschikt oplosmiddel, waarmee de poriën van de drager gevuld worden. Men laat de overmaat oplosmiddel zoveel mogelijk wegstromen. Vervolgens leidt men het te behandelen water door de deeltjes van de aldus geimpregneerde drager. Desgewenst verwijdert men de eerste verkregen waterfractie, die het in de ruimten tussen de deeltjes van de drager aanwezige oplosmiddel heeft meegesleept.

25 30 Wanneer men waarneemt, dat men de verzadiging van de geimpregneerde drager nadert, dat wil zeggen wanneer de extractiegraad daalt beneden de gekozen grenswaarde, gaat men, zoals eerder beschreven over tot de regeneratie. De voor de regeneratie benodigde hoeveelheid oplosmiddel is nooit zeer groot.

35 Na afloop van de regeneratie verkrijgt men een oplossing van de organische verbinding in het voor de regeneratie toegepaste oplosmiddel. Men kan dit mengsel fraktioneren. Wanneer deze fraktionering echter te lastig dreigt te worden of zich andere redenen daartoe voor doen, kan men de absorptiemassa regenereren met een ander oplosmiddel.

een het voor de aanvankelijke impregnering toegepaste oplosmiddel. Bijvoorbeeld kan men een aanvankelijk met octaan geimpregneerde drager, daardoor bijvoorbeeld ethylbenzeen is geabsorbeerd regenereren met pentaan.

5 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm gebruikt men tenminste twee kolommen, bij voorkeur drie kolommen, waarvan een, of bij voorkeur twee werkzaam zijn bij de extractie, zodat de capaciteit van de geimpregneerde drager zoveel mogelijk benut wordt, terwijl de laatste kolom geregenereerd wordt.

10 Men kan de absorptie op doelmatige wijze uitvoeren onder toepassing van hoeveelheden te zuiveren water van bijvoorbeeld 100 tot 5000  $\text{cm}^3/\text{cm}^2$  bij voorkeur 500 tot 2000  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{uur}$ , waarbij  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{uur}$  het volume vloeistof per doorsnede-eenheid van het bed per uur betekent. Met voordeel gebruikt men hoeveelheden te behandelen water en geimpregneerde poreuze drager in een gewichtsverhouding van 1:1 tot 5000:1, bij voorkeur tussen 100:1 en 2000:1.

15 15 Tijdens de regeneratie bedraagt de toevoersnelheid van het oplosmiddel bijvoorbeeld 10-500  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{uur}$ .

20 De boven genoemde toevoersnelheden zijn gemiddelde waarden en kunnen aanzienlijk gewijzigd worden afhankelijk van de bijzondere uitvoeringsomstandigheden van de werkwijze.

25 25 Als voorbeeld van gemakkelijk uit waterige effluenten te extracteren organische verbindingen kunnen de vloeibare aromatische koolwaterstoffen met 6-20 koolstofatomen genoemd worden, bijvoorbeeld benzene, tolueen, xylenen, styreen, ethylbenzeen en dodecylbenzeen, de vloeibare gechloreerde en gefluoreerde koolwaterstoffen, bijvoorbeeld trichlooretheen, en dichloorethaan, plantaardige en dierlijke oliën, bijvoorbeeld visolie, raapolie of palmolie, hogere vloeibare alkanolen, hogere vloeibare ketonen, hogere vloeibare aminen, fenolen en vloeibare heterocyclische verbindingen, zoals thiofeen of furan. Onder "hoger" wordt een verbinding met bij voorkeur tenminste 8 koolstofatomen in het molecuul verstaan.

30 30 Deze verschillende verbindingen zijn aanwezig in het water in een geringe hoeveelheid, gewoonlijk minder dan 5 vol.%, meestal minder dan 0,1 gew.%. Het minimale gehalte hangt af van de doelmatigheid van de extractiemassa en de geldende voorschriften met betrekking tot de

lozing van verontreinigd water. In bepaalde gevallen kan men water behandelen, dat 10 gew.ppm. of minder organisch produkt bevat.

De uitvinding zal nader toegelicht worden door de hierna-volgende, niet-beperkende voorbeelden.

5 Voorbeeld I

Men vult een kolom met een inwendige diameter van 0,8 cm over een hoogte van 36 met puimsteenkorrels met afmetingen van 0,08 tot 0,1 cm. Het gewicht van de gedroogde puimsteen bedraagt 7,5 g, de poreusheid van het aldus verkregen bed 0,4 en de poreusheid van de korrels 0,53.

10 Men leidt vanaf de onderzijde van de kolom een stroom iso-octaan in, tot alle luchtballetjes uit de puimsteenmassa verdwenen zijn en men laat de overmaat vloeistof wegdruppelen. Vervolgens leidt men in een hoeveelheid van  $600 \text{ cm}^3/\text{uur}$  een waterige oplossing in, die 15 60 gew.ppm. ethylbenzeen bevat.

20 Men verwijdert de eerste verkregen fractie van ongeveer  $20 \text{ cm}^3$ , waarna men het behandelde water analyseert. Waargenomen wordt, dat de ethylbenzeen niet aan te tonen is, tot men  $4500 \text{ cm}^3$  verontreinigd water door de kolom heeft geleid. Op dat moment verkrijgt men water met 5 gew.ppm. ethylbenzeen.

25 Men stopt de bewerking en gaat over tot de desorptie door iso-octaan in een hoeveelheid van  $12 \text{ cm}^3/\text{uur}$  van boven naar beneden door de kolom te leiden. Men heeft  $75 \text{ cm}^3$  iso-octaan nodig om 99,5% van de door de geimpregneerde puimsteen vastgehouden hoeveelheid ethylbenzeen te desorberen.

30 Men leidt opnieuw verontreinigd water in de kolom onder dezelfde omstandigheden. De hoeveelheid behandelde water met minder dan 5 gew.ppm ethylbenzeen blijft in hoofdzaak hetzelfde.

Voorbeeld II : (vergelijkingsvoorbeeld)

35 Men herhaalt voorbeeld I, doch onder toepassing van niet-met iso-octaan geimpregneerde gedroogde puimsteen. Waargenomen wordt, dat het gehalte aan ethylbenzeen van het verkregen effluent 10 gew.ppm bedraagt na doorleiden van 0,2 liter van hetzelfde, met 60 ppm ethylbenzeen verontreinigde water als in voorbeeld I.

Voorbeeld III

Men gebruikt dezelfde kolom als in voorbeeld I, doch impregneert

7701328

de puimsteen met pentaan. Men leidt  $600 \text{ cm}^3$  per uur van een waterige oplossing met 60 gew.ppm. pyreen in. Na doorvoer van  $3000 \text{ cm}^3$  verontreinigd water, neemt men waar dat het gehalte aan styreen van het verkregen effluent 5 gew.ppm bedraagt.

5 Men voert de regeneratie uit door  $110 \text{ cm}^3$  pentaan met een snelheid van  $12 \text{ cm}^3$  per uur door te leiden. Hierdoor wordt 99,6% van de gesorbeerde hoeveelheid styreen gedesorbeerd. Men kan het pentaan van de styreen scheiden door destillatie.

Voorbeeld IV

10 Men gebruikt dezelfde kolom als in voorbeeld I, doch gebruikt 1g poreuze vaste stof deeltjes kieselgoer. Het gewicht van de droge drager bedraagt 9,5 g, de poreusheid van het bed 0,21 en de poreusheid van de korrels 0,75.

15 Men impregneert de kolom met pentaan en laat water met 60 ppm styreen in een hoeveelheid van  $300 \text{ cm}^3$ /uur door de kolom stromen. Het gehalte aan styreen in het effluent bereikt 5 ppm na doorvoer van  $4000 \text{ cm}^3$  water. Door desorptie met pentaan in een hoeveelheid van  $30 \text{ cm}^3$ /uur kan men na doorleiden van  $150 \text{ cm}^3$  pentaan 99,6% van de hoeveelheid geabsorbeerd styreen terugwinnen.

20 Voorbeeld V

Men gebruikt dezelfde kolom als in voorbeeld I. Men vult de kolom met korrels puimsteen met een diameter tussen 0,01 en 0,03 cm en impregneert met pentaan. Men laat een waterige oplossing met 60 gew.ppm. benzeen in een hoeveelheid van  $300 \text{ cm}^3$ /uur door de kolom stromen. Men verkrijgt een effluent, dat geen benzeen bevat, tot  $500 \text{ cm}^3$  water is doorgeleid. Het gehalte aan benzeen bedraagt dan 5 ppm. Men voert de desorptie uit met  $15 \text{ cm}^3$  pentaan in een hoeveelheid van  $30 \text{ cm}^3$ /uur. Men kan de absorptiebewerking dan hervatten.

Voorbeeld VI

30 Men gebruikt een cilindervormige kolom met een hoogte van 1 m, en een volume van  $195 \text{ cm}^3$ , gevuld met korrels aktieve kool met een diameter tussen 0,08 en 0,10 cm. Het gewicht van de kool bedraagt 74,5 g, de poreusheid van het bed 0,41 en de poreusheid van de korrels 0,68.

35 Men impregneert de aktieve kool door een stroom pentaan in de kolom te leiden. Men laat vervolgens de overmaat vloeistof onder invloed van de zwaartekracht wegstromen. Door deze kolom leidt men een

waterige oplossing met 60 gew.% benzene in een hoeveelheid van 1800 cm<sup>3</sup>/uur. Het effluent bevat geen aantoonbare hoeveelheid benzene, totdat 40 liter water door de kolom is geleid. Men kan dan 5 ppm benzene aantonen. Men voert de regeneratie van de kolom uit door doorleiden van n-pentaan in een hoeveelheid van 30 cm<sup>3</sup>/uur. Na doorleiden van 500 cm<sup>3</sup> pentaan heeft men 99,5% van de geabsorbeerde benzene teruggewonnen.

De proef is reproduceerbaar onder dezelfde omstandigheden en geeft eenzelfde resultaat.

Voorbeeld VII

Men gaat tewerk onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld VI, waarbij men de benzeneoplossing vervangt door een waterige oplossing met 130 gew.ppm. ethylbenzeen. Het behandelde water is zuiver totdat 270 liter is doorgelijnd. Men voert de desorptie uit met pentaan in een hoeveelheid van 60 cm<sup>3</sup>/uur, waarbij men na doorleiden van 1500 cm<sup>3</sup> pentaan 99,5% van de geabsorbeerde ethylbenzeen heeft verwijderd.

Voorbeeld VIII

Men vult een cilindervormige kolom met een hoogte van 40 cm en een diameter van 2 cm met puimsteenkorrels met een diameter tussen 0,025 en 0,1 cm, en impregneert met octanol. De behandelde vloeistof bestaat uit een waterige oplossing met 20 gew.ppm. fenol, die men met een snelheid van 600 cm<sup>3</sup>/uur in de kolom leidt. Men neemt de aanwezigheid van fenol in het effluent waar na doorleiden van 500 cm<sup>3</sup> oplossing. Men voert de regeneratie van de kolom uit door doorleiden van 50 cm<sup>3</sup> octanol met een snelheid van 60 cm<sup>3</sup>/uur.

C O N C L U S I O N S

\*\*\*\*\*

1. Werkwijze voor de extractie van tenminste een in een waterige vloeistof aanwezige organische verbinding met behulp van een extractiemassa, met het kenmerk, dat men de waterige vloeistof die de organische verbinding bevat, in aanraking brengt met een extractiemassa, bestaande uit deeltjes van een met een organisch oplosmiddel geimpregneerde inerte poreuze drager, waarbij het oplosmiddel een goed oplosmiddel voor de te extraheren organische verbinding, weinig oplosbaar in de waterige vloeistof en chemisch inert ten opzichte van de drager is, en hierop geen zwellende uitwerking uitoefent, en men de extractiemassa vervolgens regenerereert door deze in aanraking te brengen met een organisch oplosmiddel met de eerdergenoemde eigenschappen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de oplosbaarheid van het organische oplosmiddel in de waterige vloeistof kleiner is dan die van de organische verbinding in dezelfde waterige vloeistof.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het voor de regeneratie toegepaste oplosmiddel hetzelfde is als het aanvankelijk in de poreuze drager aanwezige oplosmiddel.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het oplosmiddel een oplosbaarheid in de waterige vloeistof van minder dan 0,1 gew.% bezit en de verdelingscoëfficient van de organische verbinding tussen het oplosmiddel en de waterige vloeistof tenminste gelijk is aan 10 : 1.

15. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de oplosbaarheid van het oplosmiddel in de waterige vloeistof kleiner is dan 0,01 gew.%.

20. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de poreuze drager een inerte minerale drager met een inwendige poreusheid van tenminste 0,1 is.

25. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de drager bestaat uit puimsteen, aluminiumoxyde, bauxiet, kieselgoer, kool of een silicaat.

30. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de organische verbinding bestaat uit tenminste een aromatische koolwaterstof en het oplosmiddel uit tenminste een bij de extractietemperatuur vloeibare verzadigde koolwaterstof.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de organische verbinding styreen of ethylbenzeen is.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding tussen de hoeveelheden te behandelen waterige vloeistof en geïmpregneerde drager van 1:1 tot 5000:1 bedraagt.

11. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de deeltjes van de geïmpregneerde drager aangebracht zijn in een vast bed en de toevoersnelheid van de door het bed stromende waterige

vloeistof  $100-5000 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  doorsnede van het bed bedraagt.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gehalte aan organische verbinding van de waterige vloeistof kleiner is dan 5 vol.-%

5

13. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gehalte aan organische verbinding van de waterige vloeistof 10-1000 gew.ppm bedraagt.

10

14. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de drager niet selektief is ten opzichte van de te extraheren verbinding.

15. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de oplosbaarheid van het oplosmiddel in de waterige vloeistof ten minste driemaal zo klein is als de oplosbaarheid van de organische verbinding in dezelfde waterige vloeistof.

87013.28